

·综述与进展·

富有机质地质样品 Re-Os 同位素体系研究进展

李 超¹, 屈文俊¹, 王登红², 陈郑辉², 杜安道¹

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国地质科学院 矿产资源研究所, 北京 100037)

摘 要: Re-Os 同位素的研究在过去几十年取得了重要进展。Re、Os 能够在各种不同类型的富有机质地质样品中富集, Re-Os 同位素体系在各种富有机质样品的研究已成为同位素地球化学研究领域一个新的热点。文章介绍了 Re-Os 同位素体系研究应用于富有机质地质样品研究的原理及其地质样品种类, 从风化淋滤和熟化两方面对 Re-Os 同位素体系的封闭性进行了说明, 并且结合实例论述了 Re-Os 同位素体系应用于富有机质地质样品的重大意义, 还对不同类型富有机质样品的采样和溶样方法进行了归纳。此外, 还提出了当前富有机质地质样品 Re-Os 同位素研究亟待解决的问题, 指出富有机质地质样品 Re-Os 同位素分析将成为解决地质难题一种新的有力工具。

关键词: Re-Os 同位素体系; 黑色岩系; 油页岩; 沥青; 次石墨; 原油; 煤

中图分类号: P597⁺.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2010)04-0421-10

Advances in the study of the Re-Os isotopic system of organic-rich samples

LI Chao¹, QU Wen-jun¹, WANG Deng-hong², CHEN Zheng-hui² and DU An-dao¹

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; 2. Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China)

Abstract: In the past decades, significant advances have been made in the research on Re-Os isotopes. Re and Os can be concentrated from various organic-rich geologic samples, and hence the study of the Re-Os isotopic system in these samples has become a new hot spot in the field of isotope geochemistry. The organic matter, which is contained in organic-rich sedimentary rocks, is capable of absorbing and enriching Re and Os from the seawater. With the diagenesis of these organic-rich sedimentary rocks, the Re-Os isotopic system becomes closed, and the isotopic timing begins. If the hydrocarbon source rock becomes matured, Re and Os would move with the organic hydrocarbon, and the Re-Os isotopic system could attain re-equilibrium. This paper deals with the principles of Re-Os isotopic system applied to various organic-rich geological samples such as black shale, oil shale, asphalt, schungite, oil and coal. Moreover, the potential disturbances of the weathering-leaching and the hydrocarbon maturation to the closure of Re-Os isotopic system are analyzed. In the aspect of practical application, several cases are cited to illustrate the significance of this isotopic system in the organic-rich system with the purpose of understanding such systems as environmental evolution, metallogenic process and hydrocarbon generation and accumulation. In order to help geologists and chemical analysts employ this isotopic system effectively, this paper has summed up the sampling and digesting methods for different samples. The Re-Os isotopic system in organic-rich geological samples should become a powerful tool in geological researches, but some problems remain to be solved in the near future.

收稿日期: 2009-10-29; 修订日期: 2010-02-09

基金项目: 国家专项深部探测技术与实验研究专项(SinoProbe-03-01); 国家科技支撑计划资助项目(2006BAB01B03); 中国地质大调查项目(1212010633903)

作者简介: 李 超(1983-), 男, 硕士研究生, 主要从事 Re-Os 同位素研究, E-mail: Re-Os@163.com; 通讯作者: 屈文俊(1964-), 男, 研究员, 从事 Re-Os 同位素年代学研究, E-mail: quwenjun03@163.com

Key words : Re-Os isotopic system ; black shale ; oil shale ; bitumen ; schungite ; crude oil ; coal

Re-Os 同位素体系作为地质学上定年和示踪的一种强有力工具,受到了国内外地质学家的广泛关注(Shirey and Walker, 1998; Hou *et al.*, 2004; 毛景文等, 2004; 韩春明等, 2006; 杨胜洪等, 2007; Zhang Zuoheng *et al.*, 2008; Sun Xiaoming *et al.*, 2008)。Re-Os 同位素体系应用于富有机质地质样品对于研究天体、能源、古环境及古气候等领域具有重要意义,已成为同位素地球化学研究领域的一个新的热点。

沉积岩准确沉积年代的厘定大多采用间接的方法对其进行约束,如利用化石或生物地层学的划分,或者是对合适的火山岩夹层采用锆石 U-Pb 法定年。沉积岩自生矿物同位素定年是一种能够确定地质事件发生绝对时间的最直接方法,如自生海绿石 K-Ar 法、粘土矿物 Rb-Sr 法等。但是这些矿物封闭温度低,容易受到变质作用影响使同位素封闭体系受到破坏,而且较难鉴定是否为自生矿物,即使得出精确的年龄也不好解释(Stille and Shields, 1997)。沉积岩全岩同位素定年同样是一种能够直接对沉积地层定年的方法,如全岩 U-Pb 法和 Re-Os 法。一些富有机质地质样品含有较高含量 U 和 Re,这为应用放射性同位素体系对富有机质沉积岩进行研究提供了有利条件。但由于背景铅含量高导致其同位素比值不能确定,且 ^{238}U 是较易迁移的核素,使得 U-Pb 体系在富有机质地质样品定年的应用受到限制(Ravizza, 1989)。由于 Re、Os 在富有机质的岩石中富集,并且这些富有机质的岩石常形成于较强的还原环境,使得 Re-Os 同位素体系能够保持较好的封闭性,这就使 Re-Os 同位素体系可以被有效地应用于富有机质地质样品的测年研究。

1 Re-Os 同位素体系应用于富有机质地质样品的原理

早在 20 世纪 80 年代 Ravizza(1989)等就发现富有机质沉积岩中富集 Re、Os,并探索性地将 Re-Os 同位素体系应用于沉积岩的年代学研究。随后,越来越多的人对于 Re-Os 同位素体系是否适用于富有机质沉积岩系的沉积时代厘定展开了大量工作(Ravizza *et al.*, 1991; Ravizza and Esser, 1993; Cohen *et al.*, 1999; Jaffe *et al.*, 2002)。氧化条件下海水中的 Re 以 ReO_4^- 的形式存在(Bruland, 1983),

而 ReO_4^- 在海水中的溶解度很高,并且十分容易迁移。富有机质的沉积岩常形成于还原环境,在这种条件下,海水中的 ReO_4^- 会被还原成较难溶解的组分被有机物吸附下来。Os 在氧化条件下以 HOsO_5^- 形式存在,十分易于迁移,而 Os 在还原条件下是以活动性很弱的低价形式存在,因此在富有机质的还原沉积环境中,高价态的 Os 可被还原富集(Peucker-Ehrenbrink and Ravizza, 2000; Yoshiro *et al.*, 2007)。海水中 80% 的 Os 来源于大陆,其余 20% 来自地外物质和海底热液(Sharma and Wasserburg, 1997)。沉积环境下,有机物主要位于沉积物与水的交界面上或界面以下位置,Re、Os 的富集过程与沉积岩的沉积过程应该是同时的,因此只要保证沉积岩中有机物所吸附的 Re-Os 同位素体系封闭,那么该 Re-Os 等时线能够确定其沉积年代,并且 Os 同位素初始比值能够反映当时海水中的 Os 同位素比值。但是对于一些海底沉积金属矿床来讲,所得到的 Re-Os 等时线初始 Os 同位素比值不仅仅反映当时海水中的 Os 同位素比值,而应该是成矿热液与海水中 Os 同位素混合的结果(Jiang *et al.*, 2003)。

对于沥青等一些与沉积岩有关的有机质而言,它们是由于烃源岩熟化产生的富含碳氢化合物流体中较轻组分经过蒸发降解以后残留下来而形成的。在含烃流体形成与迁移的过程中,烃源岩中的 Re、Os 会随着含烃流体一起发生迁移(Creaser *et al.*, 2002), Os 同位素比值能够重新达到平衡,使 Re-Os 同位素计时计得到重置。因此沥青等一些富有机质样品 Re-Os 同位素等时线能够反映出含烃流体运移的年代,而 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 初始比值能够反映出含烃流体的来源,因此也可以作为指示烃源岩的一种较好工具(Selby *et al.*, 2005)。

2 Re-Os 同位素分析富有机质地质样品的对象

2.1 黑色岩系

黑色岩系在世界范围内广泛发育。这些黑色岩系是多种元素的重要载体,其中常常发育大型、超大型矿床,因而受到广泛的关注。黑色岩系中往往会富集 Re、Os,黑色岩系中 Re-Os 同位素体系的研究对于解决海洋、古环境、古气候问题具有重要意义。

Ravizza 等(Ravizza, 1989; Ravizza *et al.*, 1991)首先尝试将 Re-Os 同位素体系应用于黑色岩系的研究,但是由于当时所采用的预处理方法是火试金富集,分析测定方法为中子活化分析,Re 的空白为几个 ng,Os 的空白 $0.0 \times \text{ng}$,Re、Os 含量测定的不确定度为百分之几,这使得所获得的 Re-Os 同位素等时线比较离散,误差较大。随着仪器测定精度的不断提高以及溶样方法的不断改进,目前 Re-Os 同位素数据已能精确反映出黑色岩系的沉积年代以及来源。如今采用卡洛斯管溶样,利用 N-TIMS(负离子化热电离质谱)进行测定,Re 的空白一般为几个 pg,Os 的空白通常为 $0.0 \times \text{pg}$,这就使国内外越来越多的人将 Re-Os 同位素体系应用到黑色页岩的研究中,并且获得了较好的结果。Cohen 等(1999)获得了英国侏罗纪富有机质泥岩的 3 条 Re-Os 等时线的年龄,分别为 $(207 \pm 12) \text{Ma}$ 、 $(181 \pm 13) \text{Ma}$ 和 $(155 \pm 4.3) \text{Ma}$,这些年龄值与用其他方法获得的年龄值相吻合。Mao 等(2002)用 Re-Os 同位素稀释法对贵州遵义黄家湾黑色页岩 Ni-Mo 矿石定年,得到的年龄为 $(541 \pm 16) \text{Ma}$,与研究区域下寒武统地层年龄基本一致,反映出了成矿时代与成岩时代基本一致,得出成矿物质来源于海水的结论。Jiang 等(2007)通过对华南黑色页岩 Ni-Mo 矿石围岩进行 Re-Os 同位素分析,并将 Os 同位素初始值与当时海水的初始值进行对比,得出了成矿物质来源于海底热液的结论。Yang 等(2004)也获得了安徽老鸦岭含钼黑色页岩的全岩 Re-Os 等时线年龄 $(257 \pm 10) \text{Ma}$,与二叠系顶部地层年龄相一致。黑色岩系中的 Re、Os 主要是在沉积过程中通过有机物从周围海水富集而来的(Ravizza *et al.*, 1991; Ravizza and Esser, 1993; Cohen *et al.*, 1999; Peucker-Ehrenbrink and Hannigan, 2000; Jaffe *et al.*, 2002),但是一些含有 Re、Os 的陆源碎屑物也会对 Re-Os 同位素比值产生影响,因此所得到的 Re-Os 同位素等时线离散程度往往超出分析测试的不确定度。以前富有机质的黑色岩系溶样方法均是采用卡洛斯管法 240°C 条件下逆王水封闭溶样 24 h,这样能够保证黑色岩系中的所有 Re、Os 完全释放出来,但这时赋存在陆源碎屑物或者宇宙尘埃中的 Re、Os 和赋存在有机物中的 Re、Os 也同时被释放出来,它们具有不同的 Re-Os 同位素比值,且它们在每件样品中的比例不同,因此会影响 Re-Os 同位素数据的准确度和精确度。Selby 和 Creaser(2003)推荐采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CrO}_3$ 作为

溶样介质,因为该介质氧化性小于王水,可以在一定程度上选择性地溶解黑色岩系中的有机组分,将赋存在有机相中的 Re、Os 释放出来,从而排除陆源碎屑的干扰,得到线性较好的 Re-Os 同位素等时线,获得较为科学合理的 Re-Os 等时线年龄和 Os 同位素初始比值(Kendall *et al.*, 2004; Hannah *et al.*, 2006)。

2.2 油页岩

油页岩是由细粒岩石矿物碎屑和动植物残体降解的有机质在厌氧细菌的还原作用下,经过成岩作用以及挥发分的散失而形成的。油页岩含有较高的有机质,对于 Re、Os 的富集能力也比较强。王剑等(2007)首次将 Re-Os 同位素体系应用于西藏羌塘盆地的油页岩研究,获得了 $(101 \pm 24) \text{Ma}$ 的等时线年龄。该等时线年龄误差较大(图 1),他们认为由于所研究区域油页岩有机质成熟度为 1.24%,油页岩正处于成熟阶段,而且有过成油成气的历史,很有可能是油气的形成与运移造成 Re-Os 封闭体系的扰动或重置。笔者认为,如果烃源岩产生的油气发生了运移,那么油页岩有可能会吸附一些所迁移油气中具有不同同位素比值的 Re、Os,从而使得油页岩 Re-Os 同位素体系受到扰动,导致所得到的等时线年龄误差较大。另外,由于油页岩采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CrO}_3$ 作为氧化剂进行溶样,可能会造成样品氧化不完全,因此王剑等(2007)实验中采用的是王水溶样。那么究竟是由于陆源碎屑物对 Re-Os 同位素体系有影响,还是由于油气的形成与运移对 Re-Os 同位素体系产生扰动,尚待进一步研究。并且所研究的油页岩比较年轻,因此样品 Os 同位素比值异常较低造成等时线上各点“拉不开”,这对等时线结果的误差具有不容忽视的影响。

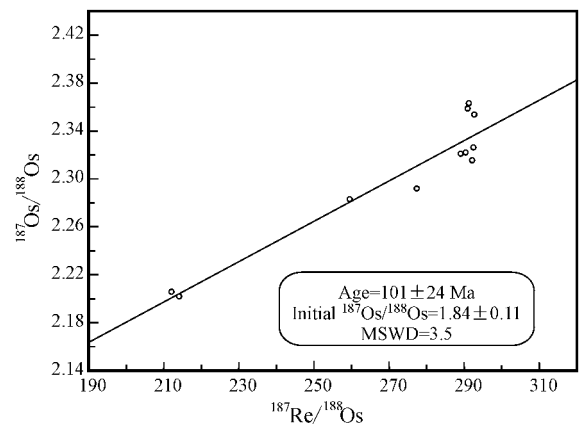


图 1 油页岩样品 Re-Os 同位素等时线(王剑等, 2007)

Fig. 1 Re-Os isochron of oil shale samples(after Wang Jian *et al.*, 2007)

2.3 沥青

通常认为,沥青的广泛分布揭示了大规模的油气生成过程,但是这些沥青是如何生成的,又是何时生成何时进入储层的,一直都是地质学家期待解决的问题。对于沥青等一些与沉积岩有关的富含有机质样品而言,它们是由于烃源岩的熟化作用产生富含碳氢化合物的流体中易挥发组分丢失而形成的。在油气的形成与迁移的过程中,Re-Os 同位素计时得到重置,因此能够反映出烃源岩发生熟化后油气发生迁移的年龄以及烃源。Selby 等(2005)对加拿大 MVT 型铅锌矿床的沥青进行 Re-Os 同位素分析,获得了较好的 Re-Os 等时线年龄(图2)。该年龄与闪锌矿 Rb-Sr 定年以及古地磁定年所得到的数据在误差范围内基本一致,证实了 Re-Os 同位素体系可以作为记录碳氢化合物迁移的定时计,并且所获得的 Os 同位素初始比值可以用来指示烃源。该研究对象所得到的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值较高,大约为 1.4,由于当时海水中的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值在 0.3~1 之间,地幔中的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值约为 0.1,因此可以断定烃源岩为老地层中富有机质沉积岩。通过对老地层底部黑色岩系富有机质沉积岩 Re-Os 同位素分析,能够判断是否为该油气的烃源岩。由于沥青是由液态烃经过迁移衍变而成的,在一定范围内,来自不同位置液态烃的产生和迁移过程,也是使 Re-Os 同位素交换重新达到平衡的过程,从而使 Re-Os 同位素计时重新计时。笔者认为,如果烃源岩发生熟化作用生成的油气并没有发生规模较大的运移和聚集,沥青的物质来源与分布基本上局限在本层烃源岩,那

么在较大范围内,不同层位的沥青并不能达到 Os 同位素交换平衡,对它们进行 Re-Os 同位素分析所得到的等时线年龄应该代表烃源岩的形成年龄,而非油气生成年龄。如果油气生成后储藏在烃源岩中,后又受到后期地质事件破坏后发生运移,那么油气经蒸发降解后残留的沥青 Re-Os 同位素等时线年龄应该代表油气藏被破坏的时间,而非代表油气生成的时期。只有发生运移且在运移过程中 Os 同位素达到交换平衡的油气所形成的沥青,其 Re-Os 同位素年龄才能代表当时油气迁移的年龄。

2.4 次石墨

次石墨是一种未能石墨化的元素碳,在结构和性质上近似于玻璃碳,它被认为是石油经过次生变化变质作用的产物,代表了地球上最早由有机物衍生的矿物之一。Hannan 等(2008)对采自卡累利阿变质油页岩地层中的脉状和碎屑角砾状的次石墨进行 Re-Os 同位素分析,获得了精确的 Re-Os 同位素年龄(2 050 Ma),这与前人 Pb-Pb 法和 Sm-Nd 法对围岩进行分析所获得的同位素年龄数据在误差范围内基本上一致。该地区构造复杂,变质强烈,露头较差,地层时代的划分一直存在较大的争议,得到的 Re-Os 同位素年龄在一定程度上反映了地层沉积年龄。Hannan 认为所研究的次石墨为生物成因,因此该结果也对有氧条件下生物活动的出现时间进行了重新限制。该研究再一次验证了 Re-Os 同位素体系在如此长的时期内能保持良好的封闭性,可以作为富有机质样品定年示踪的强有力工具。

2.5 油砂

油气的迁移时间以及烃源的来源问题,在油气藏勘探中一直受到人们广泛关注。Selby 和 Creaser (2005)创造性地利用 Re-Os 同位素体系,对采自加拿大西部沉积盆地中的油砂进行了分析,获得了令人满意的 Re-Os 等时线年龄(111.6 ± 5.3) Ma。该年龄反映了油气生成、迁移的年龄, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 初始比值为 1.43 ± 0.11(图3),较好地示踪了油气藏来源于太古宙烃源岩,排除了烃源来自于白垩系页岩的可能性。然而,为什么油气的迁移会造成 Re-Os 同位素计时能够重新达到平衡、重新计时还不太清楚,可能是由于油气产生和迁移的过程中, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值不同的部分相互混合而均一,因此具有相同的初始值,而又可能由于与有机质相关的某种机制使得 Re/Os 发生分馏,从而构筑了今天所得到的 Re-Os 同位素等时线。在所得到的等时线年龄

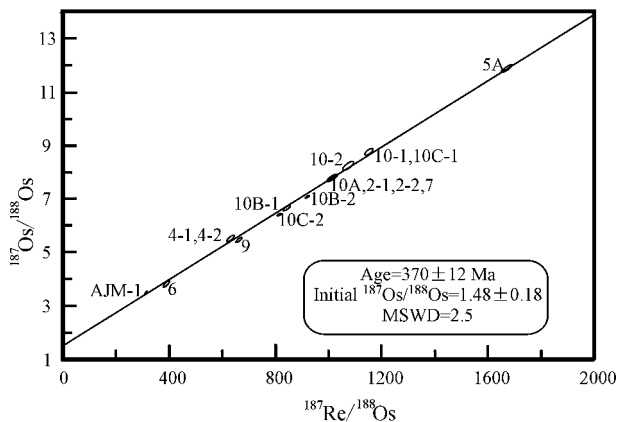


图2 沥青样品 Re-Os 同位素等时线(Selby *et al.*, 2005)

Fig. 2 Re-Os isochron of bitumen samples(after Selby *et al.*, 2005)

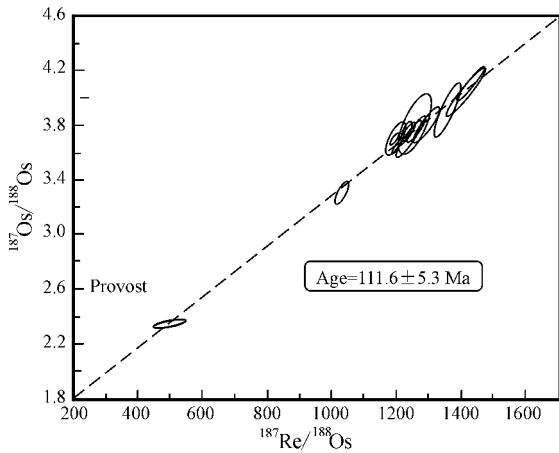


图3 油砂样品 Re-Os 同位素等时线 (Selby and Creaser, 2005)

Fig. 3 Re-Os isochron of oil sand samples (after Selby and Creaser, 2005)

112 Ma 左右时,当地正好处于造山期,造山运动对于生烃的重要性值得研究,这为石油勘探者找油找气指明了方向。可见 Selby 的这项工作对于石油勘探行业有着十分重要的意义。

2.6 原油

由于 Re、Os 在黑色页岩、油页岩等烃源岩中明显富集,并且主要赋存于有机相中,因此黑色页岩、油页岩经过熟化所生成的原油中很可能富集 Re、Os。Selby 等(2007)通过对世界范围内 12 个原油全油样品以及原油样品各个组分进行了 Re-Os 同位素分析,得出了重要结论:原油中 Re、Os 含量主要与沥青质的含量呈正相关,大于 83% 的 Re、Os 赋存在沥

青质中,小于 14% 的 Re、Os 赋存在低分子饱和烃中,原油中沥青质 Re-Os 同位素组成能够基本代表原有样品的 Re-Os 同位素组成。统计结果表明原油样品中现在 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值与烃源岩的年龄呈正比,证明了原油中的 Re、Os 主要来自于烃源岩,因此 Re-Os 同位素体系可以作为原油迁移良好的示踪剂。Stein 等(2009)研究瑞典中部由于陨石碰撞造成烃源岩熟化而成原油中的 Re-Os 同位素体系,得到 Re-Os 同位素表观年龄为 $(812 \pm 48)\text{Ma}$ 。该年龄明显与地质背景不相符合,等时线初始值是在陨石撞击时 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值 0.124 5 (377Ma) 的不确定度范围内。Holly 认为可能是陨石 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 同位素初始值端员与当时烃源岩 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 同位素初始值端员形成了一个混合线,导致年龄变老。笔者认为,原油中 Re-Os 同位素年龄只能代表原油运移成藏的年龄而不能代表原油生成的年龄,并且油气藏 Re-Os 同位素年龄能够与自生伊利石 K-Ar 定年所得结果相互印证(蔡李梅等 2008)。

2.7 煤

如果能够将 Re-Os 同位素体系应用于煤的研究,那么就会为开展煤形成和演化的研究提供理论依据。刘桂建等(2006)通过分析测定淮北煤田中煤的 Re、Os 含量,发现其低于仪器的检出限,而在与煤伴生的黄铁矿中则能测出其含量,说明这两元素可能赋存在硫化物或其他矿物中。煤通常都会在陆相沉积形成,沉积环境可能也是导致煤中 Re、Os 含量较低的原因(表 1)。目前来看,将 Re-Os 同位素体系应用于煤的研究难度还很大。

表 1 不同种类富有机质地质样品 Re、Os 含量以及采样、溶样方法比较

Table 1 Concentration of Re、Os in different organic-rich samples and the methods of sampling and digestion

研究对象	$\alpha(\text{Re}) \times 10^{-9}$	$\alpha(\text{Os}) \times 10^{-9}$	采样方法	溶样方法
黑色页岩 (Yang <i>et al.</i> , 2009)	5~25	0.2~0.8	2 m 距离钻取 5 件样品	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CrO}_3$, 240°C 加热 36 h
油页岩 (王剑等, 2007)	16~40	1~1.4	1 m 距离采集 13 件样品	逆王水
沥青 (Selby <i>et al.</i> , 2005)	6~80	0.05~1.2	整个矿区大范围取样	逆王水(2:1), 卡洛斯管中 240°C 加热 48 h
次石墨 (Hannah <i>et al.</i> , 2008)	50~223	2~8		逆王水
油砂 (Selby and Creaser, 2005)	2~50	0.02~0.3	整个矿区大范围取样, 用 CCl_4 萃取其中的有机质	逆王水(2:1), 卡洛斯管中 240°C 加热 48 h
原油 (Selby, 2007)	0.01~40	0.002~0.17	用有机试剂萃取其中的有机质	逆王水(2:1), 卡洛斯管中 240°C 加热 48 h
煤 (Hassan and Bernhard, 2009)	0.1~4.8	0.02~0.05		火试金分析 Os 400°C 加热 12 h 酸溶分析 Re

3 富有机质地质样品 Re-Os 同位素体系封闭性

3.1 风化淋滤作用

封闭性问题对于 Re-Os 同位素体系是否能够得到应用起着决定性的作用。对于采自野外的地质样品来讲,位于地表的样品容易受到风化作用和雨水冲刷淋滤作用,位于地下深部样品容易受到地下水淋滤作用。通过分析挪威南部的一套黑色页岩 Re-Os 同位素组成,Hannan 等(2009)发现在上部 3 m 范围内采取的样品 Re-Os 同位素等时线比较散乱,而在下部 4 m 的范围内采取的样品能获得一条非常好的等时线($MSWD=0.5, n=6$)。经过野外观察,发现上部的黑色页岩与河道相邻,很有可能是河流的冲刷作用使 Re-Os 同位素体系受到了破坏。在挪威的另外一个地区,Hannan 等(2009)同样也发现了类似的现象,她认为上部的黑色页岩由于与具有氧化性的流体接触而使得 Re、Os 发生迁移,造成了衰变子体 ^{187}Os 与母体 ^{187}Re 失耦,继而使 Re-Os 同位素体系封闭性受到破坏。虽然表面上看起来黑色页岩发生氧化,但是通过 Re-Os 同位素分析能够捕获黑色页岩发生变化的信息。Jaffe 等(2002)通过研究也发现,风化后的黑色页岩 Re 能够丢失 99%,Os 会丢失 39%。显然,风化后的黑色页岩 Re-Os 同位素体系会造成破坏。Re 受风化作用的影响明显比 Os 大,更多的 Re 会丢失而随雨水进入河流,这也造成了河水中 Re/Os 值明显偏大(Tarun *et al.*, 2002)。

3.2 熟化作用

烃源岩的熟化作用是否影响 Re-Os 同位素体系的封闭性也尤为关键,Creaser 等(2002)经实验证实,采用熟化的黑色页岩也同样能够获得较好的同位素等时线,即使烃源岩发生熟化作用,也不会引起 Re-Os 同位素体系的破坏。可是,笔者认为,在油气形成与运移之前,烃源岩 Re-Os 体系保持封闭,不同位置具有相同的 Os 同位素初始比值,即便在某时刻油气形成之后,如果油气完全存储在烃源岩中,熟化过程也不会造成 Os 同位素分馏(Creaser *et al.*, 2002)。烃源岩与所生成的油气在小范围内具有相同的 Re-Os 同位素比值,油气的生成对烃源岩的 Re-Os 体系的影响较小。然而,如果烃源岩产生的油气发生了运移,那么烃源岩有可能会吸附一些所迁移油气中具有不同同位素比值的 Re、Os,从而使烃源岩 Re-Os 同位素体系受到扰动,导致所得到的等时线年

龄误差较大。但是,如果烃源岩年龄较长,且熟化作用在成岩作用后不久完成,即使熟化作用对烃源岩 Re-Os 同位素体系存在扰动,但扰动相对于 Re-Os 同位素体系封闭时较近,不足以破坏烃源岩 Re-Os 同位素体系封闭性。Stein 等(2009)通过分析研究瑞典中部陨石碰撞成因原油及烃源岩 Re-Os 同位素,发现原油中 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 比值远远大于烃源岩中 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 比值,认为熟化过程造成了 Re/Os 的强烈分馏,使烃源岩中 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 变小,导致烃源岩 Re-Os 同位素体系受到破坏。笔者认为,首先,Holly 所研究的地区烃源岩熟化过程伴随含有 Re、Os 陨石的加入,肯定会引起 Re/Os 在烃源岩与所生原油之间发生较大的分馏。其次,陨石碰撞造成烃源岩熟化是一个瞬间加热过程,这可能也是造成 Re/Os 发生强烈分馏的一个因素。

4 采样及溶样方法

黑色页岩和油页岩等富含有机物沉积岩均是随着时间的推移一层一层沉积的,有时沉积速率快,有时沉积速率慢。全岩样品易得,可以在一个钻孔里面取样,但是每件样品采样间距不能过大也不能过小。如果采样间距过大,很有可能使每件样品 Os 同位素初始比值变化较大,如果过小,又很有可能由于每件样品 Re、Os 同位素比值相近而使得 Re-Os 等时线拉不开。以上两种情况均会造成 Re-Os 等时线年龄误差较大,只有适当的采样间距才能获得令人满意的等时线年龄。并且每件样品不能取太多,否则会将样品均一化,不利于等时线的拉开。Yang 等(2009)首先将岩心样品外围与金属接触部分剔出,以减少对 Re-Os 同位素体系的干扰,然后用钻头镶有人造金刚石的微型钻在 2 m 岩心范围内钻取了 5 件样品,每件样品大约取 500 mg,钻取后的样品在双目镜下观察,并将一些能够观察到的硫化物包体以及方解石脉剔除,采用氧化性较弱的 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CrO}_3$ 作为溶样介质以减少陆源碎屑物及宇宙尘埃对 Re-Os 同位素体系的干扰。

对于沥青等富有机质样品来讲,由于液态烃中 Re-Os 同位素发生了均一化,Selby 等(2005)尽量在整个矿区范围内采样,这样所得到的 Re-Os 同位素年龄值更可信,而且能够在一定程度上克服 Re、Os 比值相近而拉不开的现象,同时能够发现一些异常年龄值,更利于有新的发现。由于沥青中有机质含

量高, Selby 在该项研究中取样量为 0.2 g, 采用的是卡洛斯管法逆王水(2:1, 16 N HNO₃ 和 12 N HCl, 9 mL) 240℃ 条件下加热 48 h, 能够保证样品溶解完全。

对于油砂等样品来讲, 由于它们与沥青样品一样, Re/Os 比异常值较小, 因此采样范围尽量要大, 样品数目尽量要多, 以克服 Re-Os 同位素等时线“拉不开”的现象, 并剔除 Os 同位素初始比值不同的样品点。油砂的砂岩中存在一些含有 Re、Os 的岩石矿物, 因此溶样方法有了较大的改进, Selby 等(2007) 先用 CCl₄ 将油砂中的有机物全部萃取出来, 然后用 0.25 μm 的滤膜将含有沥青质等有机物的 CCl₄ 过滤到卡洛斯管中, 以除去其中的一些粘土矿物颗粒, 再将卡洛斯管中的 CCl₄ 低温挥发至干, 然后加入稀释剂、逆王水, 240℃ 加热 24 h 在封闭卡洛斯管中溶样。

对于油页岩样品来讲, 它并不是像黑色页岩一样用 H₂SO₄-CrO₃ 作为溶剂就能将其中的有机质分解而扣除陆源碎屑物的干扰, 它也不像油砂一样用某种有机试剂就能将其中富集 Re、Os 的有机质抽提出来(本实验室), 目前油页岩的溶样方法仍然采用逆王水全岩溶样, 溶样方法上还需要有进一步的突破才能使 Re-Os 同位素体系更好地应用于油页岩中。

5 研究意义

富有机质地质样品 Re-Os 同位素体系的分析研究, 有助于了解全球大气演化、气候变化、古海洋演化以及金属成矿、油气成藏年代和来源, 因此在解决能源危机、研究地球化学演化过程和演变程度以及物质来源等重大问题上起着举足轻重的作用。

5.1 示踪古环境

富有机质地质样品中 Re、Os 主要来源于海水, 通过海水中 Os 同位素的变化能够记录当时的地质事件。海水中 Os 主要有 3 大来源: 由河流带入海洋的 Os, 具有高放射性成因特征, ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 值(0.3~1) 很高; 由洋中脊热液带来的 Os, 具有非放射性成因特征, ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值约为 0.12; 由宇宙尘埃带来的 Os, 值接近于地幔值, 约为 0.12(杨竞红等, 2005)。Os 在氧化条件下以 HO₂O₅⁻ 形式存在, 在此状态下 Os 十分易于迁移, 而 Os 在还原条件下以活动性很弱的低价态形式存在。当地球处于冰期时, 整个大陆被冰雪覆盖, 海水中的 Os 主要来源于

海底热液和宇宙尘埃, 具有较低的 Os 同位素比值, 当冰期过后, 大陆上冰雪开始融化, 具有较高 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值的大陆地壳受风化剥蚀作用进入海洋后, 会使得海水中的 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 同位素比值变高, 在当时还原环境沉积的富有机质沉积岩通过还原高价态的 Os, 使 Os 在富有机质沉积岩中富集(Peucker-Ehrenbrink and Ravizza, 2000; Hannan *et al.*, 2004, 2007)。Peucker-Ehrenbrink 和 Ravizza 通过分析同一套黑色岩系 Os 同位素比值的变化, 证实了当时冰期的存在。Hannan 通过对南非海相黑色页岩的 Re-Os 同位素分析, 认为数据证明了元古宙冰期事件的存在并记录了大气氧浓度增加的过程。可见, 富有机质沉积岩 Re-Os 同位素能够对古环境进行较好的记录。Kendall 等(2004) 通过对加拿大西部的黑色页岩 Re-Os 同位素分析, 对“雪球事件”的年代进行了限定。Siebert 等(2005) 通过对年龄为 3.23 Ga 黑色页岩 Re-Os 同位素分析, 认为大气氧的浓度还不足够高以使 Re、Os 在风化过程中能够溶解并迁移至海水。Wille 等(2007) 通过对 2.65~2.5 Ga 黑色页岩的 Re-Os 同位素分析, 认为在此时间段大气氧的浓度是一个逐渐上升的过程, 对地球早期大气演化提供了证据。通过对印度喜马拉雅地区下寒武统黑色页岩的 Re-Os 同位素分析, Singh 和 Trivedi(1999) 认为 Os 同位素初始值为 1.18 记录了当时海水 Os 同位素组成, 由于寒武纪早期大陆风化作用较为强烈, 更多放射成因 ¹⁸⁷Os 进入大洋。Ravizza 和 Peucker-Ehrenbrink(2003) 还利用海水同位素比值变化对 Decan 地区火山喷发事件进行了很好的示踪。

5.2 金属矿床定年与示踪

富有机质地质样品往往与金属矿床存在密切联系, 因此可通过对富有机质地质样品 Re-Os 同位素分析对一些金属矿床形成时代以及物质来源进行研究。Mao 等(2002) 对华南下寒武统黑色页岩中的夹层 Ni-Mo 矿石进行了 Re-Os 同位素分析, 获得了 (541 ± 16) Ma 的等时线年龄, 这一结果与 Pb-Pb 同位素等时线年龄一致, 并且获得了 Os 同位素初始比值为 0.78 ± 0.19, 得出了成矿元素主要从海水中富集的结论。Selby 等(2005) 通过对采自加拿大 MVT 型铅锌矿床沥青进行的 Re-Os 同位素分析, 获得了较好的 Re-Os 等时线年龄, 数据与闪锌矿 Rb-Sr 定年以及古地磁定年所得到的数据在误差范围内基本一致, 为探讨含烃热液与该铅锌矿床的成因联系提

供了年代学证据。利用广泛分布的沥青对 MVT 型铅锌矿进行定年示踪,尤其是对于用 Rb-Sr 法研究闪锌矿不太成功的矿床很有意义。

5.3 油气成藏研究

沥青、油砂等与油气有着密切联系,油气的迁移时间以及烃源的问题在油气藏勘探中一直受到人们广泛关注,因此沥青中 Re-Os 同位素体系研究作为厘定成气成油的年代以及示踪成藏的烃源的重要工具对于油气勘查有着重大意义。此外,来自烃源岩的碳氢化合物流体具有较高的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 同位素初始比值,而来自幔源的碳氢化合物流体具有较低的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 同位素初始比值,因此,Re-Os 同位素体系在富有机质地质样品中的应用对于研究是否存在“幔源油”是一种非常好的工具。Stein 等(2009)通过分析研究瑞典中部原油中的 Re-Os 同位素体系,从中找到了烃源岩熟化生油的原因是由于陨石碰撞造成的证据。

5.4 厘定地层时代

一些地区构造复杂、变质强烈、露头较差,或者沉积时期正值生物灭绝期,没有生物化石的证据,地层时代的划分存在较大的争议,而黑色岩系等富有机质地质样品的精确定年可为区域地层对比与划分提供科学的依据(Selby and Creaser, 2005, 2007)。

6 存在问题与展望

油页岩样品并不能像黑色页岩一样用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CrO}_3$ 作为溶剂将其中的有机质分解而扣除陆源碎屑物的干扰,它也不像油砂一样用某种有机试剂就能将其中富集 Re、Os 的有机质抽提出来(本实验室)并且油页岩中存在大量对 Re、Os 等元素具有较强吸附能力的粘土矿物,因此,欲得到油页岩较好的 Re-Os 同位素数据,溶样方法还存在很大问题亟待解决。

黑色页岩、油页岩等露头样品长期暴露在大气中,受到雨水或热液活动的淋滤作用影响,这是否对 Re-Os 同位素体系的封闭性存在影响尚待研究。并且,对于黑色页岩、油页岩等烃源岩样品来讲,虽然 Creaser 等(2002)认为轻微熟化作用对 Re-Os 同位素体系的封闭性没有影响,但是熟化作用的强弱究竟对 Re-Os 同位素体系的封闭性有无影响也尚待进一步研究。

由于富有机质地质样品 Re-Os 同位素研究与油

气结合比较紧密,因此 Re-Os 同位素体系对于研究油气的生烃环境、运移时代、物质来源等重大问题势必会引起越来越广泛的关注。但是到目前为止,国内外还很少有人针对某一油气藏进行 Re-Os 同位素研究,进而得出油气成藏年龄以及对烃源进行示踪。将 Re-Os 同位素体系较好地应用于油气藏研究的基本前提是对地质背景的了解。如果存在多期熟化作用成油,那么肯定会引起 Re-Os 同位素等时线较为离散。如果油气运移过程中所接触到的围岩含有一定量的 Re、Os,那么很有可能会影响到 Os 同位素初始比值。如果储层中含有一定量的 Re、Os,由于储层不同部位中 Os 同位素比值不尽相同,就很有可能由于后期 Re、Os 加入而引起 Re-Os 同位素体系的扰动。如果较小范围内发生运移,那么 Os 同位素未发生混合作用,而不能达到同位素交换平衡,即使能够得到很好的 Re-Os 同位素年龄也只能代表烃源岩的年龄,只有油气发生大规模长距离运移才能代表油气运移的年龄。如果烃源岩熟化成油,肯定会使原油具有一个较高的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 初始比值,如果地幔成油会造成原油具有较低的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 初始比值,因此,油气藏的 Re-Os 同位素分析有助于人们解决是否存在地幔成因油的争论。只要对地质背景足够熟悉,相信 Re-Os 同位素体系能够成为人类研究油气的一种有力工具。

致谢 感谢中国科技大学陈江峰教授和成都地质矿产研究所付修根博士对本文撰写提出宝贵意见,感谢匿名评阅人和编辑对本文的修改提出宝贵意见。

References

- Bruland K W. 1983. Trace elements in seawater[A]. Chemical Oceanography[C]. 157~220.
- Cai Limei, Chen Honghan, Li Zhaoqi, *et al.* 2008. Isotopic dating techniques and their applications to the geochronology of hydrocarbon migration and accumulation: An overview[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 12(4): 18~23(in Chinese with English abstract).
- Cohen A S, Coe A L, Bartlett J M, *et al.* 1999. Precise Re-Os ages of organic-rich mudrocks and the Os isotope composition of Jurassic seawater[J]. Earth Planet. Sci. Lett., 167: 159~173.
- Creaser R A, Samgrahri P, Chacko T, *et al.* 2002. Further evaluation of the Re-Os geochronometer in organic-rich sedimentary rocks: A test of hydrocarbon maturation effects in the Exshaw Formation,

- Western Canada Sedimentary Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(19): 3441~3452.
- Han Chunming, Xiao Wenjiao, Zhao Guochun, et al. 2006. Re-Os isotopic analysis of the Kalatongke Cu-Ni Sulfide Deposit, Northern Xinjiang, NW China, and its geological implication[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 22(1): 163~170 (in Chinese with English abstract).
- Hannah J L, Bekker A, Stein H J, et al. 2004. Primitive Os and 2.316 Ma age for marine shale: implications for Paleoproterozoic glacial events and the rise of atmospheric oxygen[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 225: 43~52.
- Hannah J L, Stein H J, Zimmerman A, et al. 2006. Precise 2004 ± 9 Ma Re-Os age for Pechenga black shale: comparison of sulfides and organic material[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: A228.
- Hannah J L, Stein H J, Zimmerman A, et al. 2008. Re-Os geochronology of shungite: a 2.05 Ga fossil oil field in Karelia[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72: A351.
- Hannah J L, Yang G, Binge B, et al. 2007. ~560 Ma and ~300 Ma Re-Os ages constrain Neoproterozoic glaciation and record Variscan hydrocarbon migration on extension of Oslo rift[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71: A378.
- Hannah J L, Yang G, Xu G, et al. 2009. Re-Os isotopic disturbances at unconformities: Challenges and opportunities[A]. *Goldschmidt Conference Abstracts*[C], A491.
- Hou Z Q, Qu X M, Wang S X, et al. 2004. Re-Os age for molybdenite from the Gangdese porphyry copper belt on Tibetan plateau: implication for geodynamic setting and duration of the Cu mineralization[J]. *Sci. China D*, 147: 221~231.
- Jaffe L A, Peucker-Ehrenbrink B and Petsch S T. 2002. Mobility of rhenium, platinum group elements and organic carbon during black shale weathering[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 198: 339~353.
- Jiang S Y, Ling H F, Yang J H, et al. 2003. Re-Os isotopes and PGE geochemistry of black shales and intercalated Ni-Mo polymetallic sulfide bed from the Lower Cambrian Niutitang Formation, South China[J]. *Progress in Natural Science*, 13(10): 788~794.
- Jiang S Y, Yang J H, Ling H F, et al. 2007. Extreme enrichment of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au in Lower Cambrian black shales of South China: an Os isotope and PGE geochemical investigation[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 254(1~2): 217~228.
- Kendall B S. 2004. Constraints on the timing of Marinoan "Snowball Earth" glaciation by ¹⁸⁷Re-¹⁸⁷Os dating of a Neoproterozoic, post-glacial blackshale in Western Canada[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 222: 729~740.
- Kendall B S, Creaser R A, Ross G M, et al. 2004. Constraints on the timing of marinoan snowball earth glaciation by ¹⁸⁷Re-¹⁸⁷Os dating of a Neoproterozoic, post-glacial black shale in Western Canada[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 222: 729~741.
- Liu Guijian, Peng Zicheng and Yang Gang. 2006. Abundance and geological significance of rhenium and osmium in pyrite samples from coals[J]. *Earth Science Frontiers*, (1): 211~215 (in Chinese with English abstract).
- Mao J W, Lehmann B, Du A D, et al. 2002. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in lower Cambrian black shales of south China and its geologic significance[J]. *Economic Geology*, 97: 1051~1061.
- Mao Jingwen, Stein Holly, Du Andao, et al. 2004. Molybdenite Re-Os Precise Dating for Molybdenite from Cu-Au-Mo Deposits in the Middle-Lower Reaches of Yangtze River Belt and Its Implications for Mineralization[J]. *Acta Geologica Sinica*, 78(1): 121~131 (in Chinese with English abstract).
- Peucker-Ehrenbrink and Ravizza B G. 2000. The marine osmium isotope record[J]. *Terra Nova*, 12: 205~219.
- Ravizza 1989. Application of the ¹⁸⁷Re-¹⁸⁷Os system to black shale geochronometry[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 3257~3262.
- Ravizza and Esser. 1993. A possible link between the seawater osmium isotope record and weathering of ancient sedimentary organic matter[J]. *Chem. Geol.*, 107: 255~258.
- Ravizza and Hay. 1991. The geochemistry of rhenium and osmium in recent sediments from the Black Sea[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 3741~3752.
- Selby D. 2007. Direct Rhenium-Osmium age of the Oxfordian-Kimmeridgian boundary, Staffin bay, Isle of Skye, U K, and the late Jurassic time scale[J]. *Nor. J. Geol.*, 87: 291~299.
- Selby D and Creaser R A. 2003. Re-Os geochronology of organic rich sediments: an evaluation of organic matter analysis methods[J]. *Chemical Geology*, 200: 225~240.
- Selby D and Creaser R A. 2005. Direct radiometric dating of hydrocarbon deposits using Rhenium-Osmium isotopes[J]. *Science*, 308(5726): 1293~1295.
- Selby D and Creaser R A. 2005. Direct radiometric dating of the Devonian-Mississippian time-scale boundary using the Re-Os black shale geochronometer[J]. *Geology*, 33: 545~548.
- Selby D, Creaser R A and Fowler M G. 2007. Re-Os elemental and isotopic systematics in crude oil[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 378~386.
- Selby D, Creaser R A, Dewing K, et al. 2005. Evaluation of bitumen as a ¹⁸⁷Re-¹⁸⁷Os geochronometer for hydrocarbon maturation and migration: A case study from the Polaris MVT deposit[J]. *Canada Earth and Planetary Science Letters*, 235(12): 1~15.
- Sharma M and Wasserburg G J. 1997. Osmium in the rivers[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 5411~5416.
- Shirey S B and Walker R J. 1998. The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature geochemistry[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 26: 423~500.
- Siebert C, Kramers J D, Meisel T, et al. 2005. PGE, Re-Os, and Mo isotope systematics in Archean and early Proterozoic sedimentary system as proxies for redox conditions of the early Earth[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69: 1787~1801.
- Singh S K and Trivedi J R. 1999. Re-Os isotope systematics in black shales from the Lesser Himalaya: Their chronology and role in the ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os evolution of sea water[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*,

- 63 : 2 381—2 392.
- Stein H, Yang G, Zimmerman A, *et al.* 2009. Re-Os fractionation from instantaneous maturation from the Siljan impact site, Central Sweden[A]. Goldschmidt Conference Abstract[C]. A 1 268.
- Stille P and Shields G. 1997. Radiogenic Isotope Geochemistry of Radiogenic Isotope Geochemistry of Sedimentary and Aquatic Systems [M]. Berlin : Springer-Verlag , 217.
- Sun Xiaoning , Wang Shengwei , Sun Weidong , *et al.* 2008. PGE geochemistry and Re-Os dating of massive sulfide ores from the Baimazhai Cu-Ni deposit , Yunnan province , China[J]. Lithos , 105 : 12—24.
- Tarun K Dalai , Sunil K , Singh J R , *et al.* 2002. Dissolved Rhenium in the Yamuna River System and the Ganga in the Himalaya : Role of black shale weathering on the budgets of Re , Os , and U in rivers and CO₂ in the atmosphere[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 66 : 29—43.
- Wang Jian , Fu Xiugen , Du Andao , *et al.* 2007. Organic Geochemistry and Re-Os dating of marine oil shale in Shenglihe area , northern Tibet , China[J]. Marine Origin Petroleum Geology , 12(3) : 21—26 (in Chinese with English abstract).
- Wille M , Kramers J D , Nöglér T F , *et al.* 2007. Evidence for a gradual rise of oxygen between 2.6 and 2.5 Ga from Mo isotopes and Re-PGE signatures in shales[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 71 : 2 417—2 435.
- Yang Gang , Chen Jiangfeng , Du Andao , *et al.* 2004. Re-Os dating of Mo-bearing black shale of the Laoyaling deposit , Tongling , Anhui Province , China[J]. Chinese Science Bulletin , 49(12) : 1 025—1 027.
- Yang G , Hannah J L , Zimmerman A , *et al.* 2009. Re-Os depositional age for Archean carbonaceous slates from the southwestern Superior Province : Challenges and insights[J]. Earth and Planetary Science Letters , 280 : 83—92.
- Yang Jinghong , Jiang Shaoyong , Ling Hongfei , *et al.* 2005. Re-Os isotope tracing and dating of black shales and oceanic anoxic events[J]. Earth Science Frontiers , 12(2) : 143—150(in Chinese with English abstract).
- Yang Shenghong , Chen Jiangfeng , Qu Wenjun , *et al.* 2007. Re-Os “ ages ” of Jinchuan copper-nickel sulfide deposit and their significance[J]. Geochimica , 36(1) : 27—36(in Chinese with English abstract).
- Yoshiro Yamashita , Yoshio Takahashi , Hiromitsu Haba , *et al.* 2007. Comparison of reductive accumulation of Re and Os in seawater-sediment systems[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 71 : 3 458—3 475.
- Zhang Zuoheng , Mao Jingwen , Du Andao , *et al.* 2008. Re-Os dating of two Cu-Ni sulfide deposits in northern Xinjiang , NW China and its geological significance[J]. Asian Earth Sciences , 32 : 204—217.

附中文参考文献

- 蔡李梅, 陈汉红, 李兆奇, 等. 2008. 油气成藏过程中的同位素测年方法评述[J]. 沉积与特提斯地质, 12(4) : 18—23.
- 韩春明, 肖文交, 赵国春, 等. 2006. 新疆喀拉通克铜镍硫化物矿床 Re-Os 同位素研究及其地质意义[J]. 岩石学报, 22(1) : 163—170.
- 刘桂建, 彭子成, 杨刚. 2006. 煤中黄铁矿的铼-钨同位素含量及其地质意义[J]. 地学前缘(1) : 211—215.
- 毛景文, Stein Holly, 杜安道, 等. 2004. 长江中下游地区铜金(钼) 矿 Re-Os 年龄测定及其对成矿作用的指示[J]. 地质学报, 78(1) : 121—131.
- 王剑, 付修根, 杜安道, 等. 2007. 羌塘盆地胜利河海相油页岩地球化学特征及 Re-Os 定年[J]. 海相油气地质, 12(3) : 21—26.
- 杨競红, 蒋少涌, 凌洪飞, 等. 2005. 黑色页岩与大洋缺氧事件的 Re-Os 同位素示踪与定年研究[J]. 地学前缘, 12(2) : 143—150.
- 杨胜洪, 陈江峰, 屈文俊, 等. 2007. 金川铜镍硫化物矿床的 Re-Os “ 年龄 ” 及其意义[J]. 地球化学, 36(1) : 27—36.